ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

Über einige Mineralsynthesen

von

C. Doelter, k. M. k. Akad., und E. Dittler.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1912.)

Gelegentlich der Abfassung des Handbuches der Mineralchemie von C. Doelter stellte sich die Notwendigkeit ein, unsere Kenntnisse der Bildungsweisen der Mineralien durch eine Anzahl von Synthesen, insbesonders von Silikaten, zu vervollständigen, und zwar sowohl auf nassem Wege, als auch auf dem des Schmelzflusses.

Die notwendigen chemischen Untersuchungen der neu dargestellten Produkte hat E. Dittler ausgeführt; sie sind schon deshalb nötig, weil die mikroskopische Untersuchung solcher synthetischer Produkte in vielen Fällen nicht genügt; das Auftreten der betreffenden Verbindungen ist nämlich oft ein anderes als in den natürlichen Gesteinen. Leider läßt sich häufig die nötige Isolierung des zu untersuchenden Minerals nicht ausführen, weil neben demselben noch Reste der angewandten Reagentien, z. B. Tonerde oder Kieselsäure vorhanden sind, welche nicht vollständig entfernt werden können. In solchen Fällen muß man sich mit Teilanalysen helfen und die Trennung durch chemische Mittel versuchen, welche allerdings erst von Fall zu Fall ausfindig gemacht und erprobt werden müssen.

I. Untersuchungen an Steatit von Mautern.

Das Steatitsilikat $3MgO.4SiO_2.1H_2O$ kann abgeleitet werden vom Enstatit $(MgSiO_3)_3SiO_2.H_2O$.

Steatit von Mautern schmilzt zwischen 1400 und 1500°. Er gibt bei nicht zu schneller Abkühlung nur Enstatit und kein Glas.

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

Es lag nahe, auch die umgekehrte Reaktion

$$(MgSiO_3)_3 + SiO_2 + H_2O = H_2Mg_3Si_4O_{12}$$

auszuführen. Dazu wurde im Kohleofen ein Gemenge von $3MgSiO_3$ und SiO_2 geschmolzen. Leider erstarrt dieses Gemenge wegen der großen Krystallisationsgeschwindigkeit des Enstatits ganz krystallin, was deshalb ungünstig ist, weil der Energieinhalt des krystallinen Produktes ein zu geringer und deshalb auch die Reaktionsfähigkeit eine zu kleine ist. Die Hydratation der festen Lösung gelingt daher nicht ganz.

1. Hydratisierung von einem Silikatgemenge mit der Zusammensetzung $3MgSiO_3 . SiO_2$.

Die diesbezüglichen Versuche hatten eine negatives Resultat. Es gelingt auch bei rascher Abkühlung nicht, aus obiger Mischung ein Glas zu erhalten, welches von Wasser leichter angegriffen werden könnte als der wirklich auskrystallisierte Enstatit und Olivin.

Bei zwölfstündiger Abkühlung tritt eine ausgeprägte Differenzierung in Mg-Olivin und rhombisches Mg-Silikat ein.

$$3MgSiO_3 . SiO_2 = Mg_2SiO_4 + MgSiO_3 + 2SiO_2.$$

Der Forsterit krystallisierte in farblosen isometrischen Körnern nach 001 mit optisch positivem Charakter der Doppelbrechung. Die Lichtbrechung n_α ist etwa 1·654. Nach mehrtägiger Behandlung mit Wasser im Druckrohr war nur eine deutlich merkbare Veränderung der Interferenzfarben, insbesonders des Olivins zu beobachten, ohne daß eine Wasseraufnahme konstatiert werden konnte.

Was die Entstehung des Steatits anbelangt, so wird in der Natur bei manchen Vorkommen die Umwandlung aus Magnesit nicht mit Unrecht in Anspruch genommen, weil bei höherer Temperatur die Kohlensäure durch die Kieselsäure verdrängt werden kann. Es wurde daher folgender Versuch in Ausführung gebracht:

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

2. Einwirkung von Natriumsilikat auf $MgCO_3$.

Schon J. Lemberg[1] ließ auf Magnesit eine verdünnte Lösung von Na_2SiO_3 bei 100° einwirken und erhielt ein Gemisch von Mg-Silikat und Dolomit; das erhaltene Produkt wurde aber optisch nicht geprüft.

Nach der Reaktionsgleichung

$$3MgCO_3 + 4Na_2SiO_3 + nH_2O \rightleftarrows 3(MgSiO_3).SiO_2.H_2O + \\ + 3Na_2CO_3 + 2NaOH$$

wäre die Bildung eines steatitähnlichen Produktes nicht ausgeschlossen, wenn man nur dafür Sorge trägt, daß Na_2CO_3 und NaOH, welche die Reaktion bald zum Stillstand bringen, weggeschafft werden. Denn nach dem Massenwirkungsgesetz muß die Reaktion vollständig verlaufen, wenn die Konzentration des auf der rechten Seite der Gleichung befindlichen Na_2CO_3 kleiner wird.

Das von E. Merck bezogene Magnesium carbonicum leviss. ist ein amorphes Gemenge von Carbonat und Hydroxyd mit etwa 93% $MgCO_3$. Es wurden, entsprechend obigem Formelbild, $2 \cdot 7\,g$ $MgCO_3$ mit der äquivalenten Menge Na_2SiO_3 ($4 \cdot 88\,g$) im zugeschmolzenen Hartglasrohr mit H_2O durchfeuchtet und durch je 100 Stunden bei 200° behandelt, der Niederschlag ausgewaschen und nach Erneuerung des Lösungsmittels mehrere Male von neuem behandelt.[2] Das Reaktionsprodukt entwickelte nach oberflächlichem Auswaschen mit verdünnter heißer Salzsäure CO_2 und reagierte alkalisch. Es wurde bis zur Entfernung der alkalischen Reaktion gewaschen und das Präparat im Mikroskop untersucht.

Unter dem Mikroskop erwies sich die gereinigte Substanz als ein Gemenge. Einen Teil desselben bildeten radial angeordnete Nadelaggregate von starker Doppelbrechung (Talk hat für $\gamma - \alpha = 0 \cdot 050$). Die Nädelchen besitzen positiven Charakter der Hauptzone und parallele Auslöschung zu ihren Kanten; sie dürften demnach rhombisch krystallisieren.

---

[1] J. Lemberg, Zeitschr. d. Deutsch. geol. Ges., XXVIII, 563 (1876).

[2] Der Versuch wurde später im Eisenrohr bei einer Temperatur von 350° fortgesetzt.

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

Der Brechungsexponent n_Y konnte mittels Immersion in Monobromnaphtalin und Benzol zu 1·588 ermittelt werden. Die hohe Doppelbrechung und die verhältnismäßig niedere Lichtbrechung lassen auf ein talk-ähnliches Silikat schließen.

Außer dieser Krystallart finden sich noch bis 0·07 *mm* im Durchmesser betragende, viel stärker doppelbrechende Sphärokrystalle von in heißer verdünnter Salzsäure löslichem Magnesit.

In einem Teil des Niederschlages handelt es sich offenbar um Magnesit, welcher wasserfrei auskrystallisierte. H. de Sénarmont[1] und P. Engel[1] haben wasserfreies $MgCO_3$ bei Temperaturen zwischen 130 und 170° erhalten. Magnesit kann aber auch durch Umkrystallisation des amorphen $MgCO_3$ unter Druck von etwa 30 Atmosphären entstehen, wie unser Versuch zeigt. Für den Pinolitmagnesit ist z. B. von K. A. Redlich[2] eine solche Entstehungsweise angegeben worden.

Die Analyse des neutral reagierenden, ausgewaschenen Niederschlages ist:

SiO_2	49·63%
MgO	32·82
H_2O	11·62
CO_2[3]	5·92
Summe	99·99%.

Die Molekularquotienten von $SiO_2 : MgO : H_2O$ im Präparat sind, wenn 5·38% MgO für die Kohlensäure in Abzug gebracht werden:

$$SiO_2 : MgO : H_2O = 0·821 : 0·679 : 0·604.$$

Das Molekularverhältnis, wenn man die Prozente Kieselsäure wie im Talk gleich 4 Moleküle setzt:

$$SiO_2 : MgO : H_2O = 4 : 3·31 : 3·22.$$

[1] C. Doelter, Handbuch der Mineralchemie. Bd. I, 2, 241.

[2] L. c., 246.

[3] H_2O+CO_2-Bestimmung nach der Jannasch'schen Methode.

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

Es resultiert also:

$$3 \cdot 3MgO.4SiO_2.3 \cdot 2H_2O.$$

Ein um 2 Mole H_2O reicheres Produkt als dem Talkformelbild zukommt.

Im Niederschlag sind enthalten:

	SiO_2	MgO	H_2O	CO_2	Summe	Prozent des Gesamtgemenges
Silikat *A*...	0·4672 *g*	0·2583 *g*	0·1094 *g*	—	0·8349 *g*	88·68
Magnesiumcarbonat, H_2O-frei berechnet	—	0·0507 *g*	—	0·0557 *g*	0·1064 *g*	11·32

Im Molekularverhältnis:

$$21 \cdot 42(4SiO_2.3 \cdot 3MgO.3 \cdot 2H_2O)$$

Silikat *A*

und

$$13 \cdot 48MgCO_3.$$

Die Analyse ergibt sonach ein Gemenge eines »steatit«-ähnlichen Silikats mit H_2O-freiem Magnesit.

3. Einwirkung von Chlormagnesium auf Kieselsäurehydrat.

Dieser Versuch wurde namentlich zu dem Zwecke ausgeführt, um zu erproben, ob eine Hydratisierung eines Silikats bei hoher Temperatur in einem Wasserdampfstrom möglich sei.

Nach

$$3MgCl_2.6H_2O + 4SiO_2.3H_2O = 3MgO.4SiO_2.1H_2O + nH_2O$$

wurden 3·04 Grammole Magnesiumchlorid mit 2·28 Grammolen Kieselsäurehydrat bei einer Temperatur von 1200° im Heräusofen geschmolzen und bei 700 bis 800° durch übergeleitete Wasserdämpfe zu hydratisieren versucht.

Das erhaltene Produkt war anscheinend nicht krystallisiert, da deutliche Kryställchen nicht wahrnehmbar waren, was allerdings nicht ausschließen würde, daß doch ein kryptokrystallines

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

Produkt vorlag. Es entstand eine weiche poröse Masse, welche 0·99% H_2O aufgenommen hatte. Von diesem Wasser gingen bei 130° 0·33% weg. Hygroskopisch waren 0·08% vorhanden.

Demnach ist zwar eine vollständige Hydratisierung nicht ganz, aber doch teilweise gelungen. Das Chlor war jedenfalls verschwunden. Es läßt sich jedoch nicht entscheiden, ob ein Gemenge von MgO und Kieselsäure oder ein einheitliches Silikat vorlag.

II. Das Silikat $MgAl_2SiO_6$ und $CaAl_2SiO_6$.

Dieses Silikat spielt eine große Rolle bei der Erklärung der Konstitution mancher Silikate. So hat es W. Vernadsky[1] zur Erklärung der chemischen Konstitution der Chlorite herangezogen, ferner wird zumeist seine Existenz in den Pyroxenen angenommen. Man war bis vor kurzem auch der Ansicht, daß der Prismatin nahezu diese Zusammensetzung habe. Nach einer unlängst erschienenen Arbeit von J. Uhlig[2] ist dies jedoch nicht der Fall, denn die Wiederholung der Analyse führte zu der Formel

$$NaH_3Mg_6Al_{12}Si_7O_{40}.$$

Ob der Kornerupin die Formel $MgAl_2SiO_6$ hat, ist ebenfalls zweifelhaft, da J. Lorenzen[3] das Wasser nicht mit in die Formel aufgenommen hatte, während J. Uhlig die Formel

$$H_2Mg_7Al_{12}Si_7O_{40}$$

aufstellt.

Dagegen ist die Wahrscheinlichkeit, daß in den Tonerdepyroxenen dieses Silikat existiert, viel größer, da viele Pyroxene, wie zuerst von G. Tschermak[4] gezeigt wurde, immer mehr Mg als Ca enthalten. Es war daher von großer Wichtigkeit, dieses Silikat herzustellen.

---

[1] W. Vernadsky, Zeitschr. für Kryst., XXXIV.

[2] J. Uhlig, Zeitschr. für Kryst., XLVII, 215 (1910).

[3] J. Lorenzen, Zeitschr. für Kryst., XI, 317.

[4] G. Tschermak, Min. Mitt., I, 1871 (Beil. z. S. k. k. geol. B. A.).

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

Versuche zur synthetischen Herstellung von $MgAl_2SiO_6$.

C. Doelter[1] hat schon im Jahre 1884 eine Anzahl von Pyroxenen dargestellt, welche Mischungen von $CaMgSi_2O_6$ mit dem in Frage stehenden Silikat entsprachen. Dabei wurde die Beobachtung gemacht, daß die Darstellung um so schwieriger gelingt, je mehr $MgAl_2SiO_6$ vorhanden war.

J. Morozewicz[2] hat diese Versuche im großen wiederholt und es gelang ihm, Pyroxene darzustellen, welche bis 73% $MgAl_2SiO_6$ enthielten.

Auch zeigten C. Doelter und J. Morozewicz die Löslichkeit der $MgAl_2SiO_6$-hältigen künstlichen Pyroxene in Säuren gegenüber den natürlichen, welche unlöslich sind.

$MgAl_2SiO_6$ ist durch Erhitzen bis zu 1200°, also durch bloße Sinterung darstellbar; es entstehen dann rhombische Prismen mit aufgesetztem Doma von optisch zweiachsigem Charakter und positiver Doppelbrechung. Die Lichtbrechung nach γ' ist 1·649 (Enstatit hat für n_γ 1·665).

$MgAl_2SiO_6$

ist im Schmelzfluß nicht beständig und ergibt, wenn man den Versuch bei sehr hoher Temperatur ausführt, nur Spinell und Glas.

Geht man mit der Temperatur herab bis auf 1400°, so krystallisiert neben Spinell noch ein zweites Silikat von geringerer Lichtbrechung, welches in feinen, zwillingslamellierten Nadeln (γ' in der Längsrichtung) mit gerader Auslöschung erscheint. Ob diese Nadeln nach der Reaktion

$$2\,MgAl_2SiO_6 = MgO.Al_2O_3 + MgAl_2Si_2O_8$$

als Mg-Anorthit zu deuten sind oder nicht, muß vorläufig dahingestellt bleiben. Doch ist es der Auslöschung nach zweifelhaft, daß Feldspat vorliegt.

---

[1] C. Doelter, N. J. f. Min., 1884, II, 51.

[2] J. Morozewicz, Tscherm. min. petr. Mitt., XVIII, 61 (1899).

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Das Silikat $CaAl_2SiO_6$

krystallisiert aus dem Schmelzfluß nicht homogen, sondern zerfällt bei hoher Temperatur in Kalkspinell,[1] Sillimanit und freies CaO, wobei nach der Gleichung

$$2CaAl_2SiO_6 = CaO + CaO.Al_2O_3 + Al_2SiO_5 + SiO_2$$

noch 1 Molekül SiO_2 frei bleibt, das offenbar das vorhandene Glas bildet.

Der Kalkspinell krystallisiert nach E. S. Sheperd und G. A. Rankin[1] monoklin oder triklin und ist an seiner Lichtbrechung n_β-1·654 und dem kleinen Achsenwinkel $2V = 36°$ leicht zu erkennen.

III. Das Silikat $MgAl_2Si_2O_8$.

Wie aus dem Vorhergehenden hervorgeht, zerlegt sich die Verbindung $MgAl_2SiO_6$ im Schmelzflusse in zwei Verbindungen, nämlich in Spinell $MgAl_2O_4$ und in das hypothetische Silikat $MgAl_2Si_2O_8$, welches seiner Formel nach einen Feldspat repräsentieren würde, in welchem das Calcium durch Magnesium ersetzt wäre, also vom rein chemischen Standpunkte einen Magnesiumanorthit. Schon M. Schmidt[2] hatte auf Veranlassung C. Doelter's Versuche ausgeführt, um zu konstatieren, ob im $CaAl_2Si_2O_8$ (Anorthit) ein Teil des Calciums durch Magnesium ersetzt werden könne.

Die betreffenden Versuche machten es immerhin wahrscheinlich, daß kleinere Mengen von Ca durch Mg ersetzbar sind, wenn auch bei der Schwierigkeit der Untersuchung ein Beweis dafür einwandfrei nicht erbracht werden konnte.

Es wurde nun versucht, das genannte Magnesiumsilikat für sich allein darzustellen.

Aus einer Mischung von $MgO.Al_2O_3.2SiO_2$ krystallisiert ein Silikat aus, welches dieselben krystallographischen und optischen Eigenschaften hat wie das oben beschriebene Silikat, welches aus $MgAl_2SiO_6$ auskrystallisierte. Kleine Leisten mit γ' in der Längsrichtung und gerader Auslöschung. Bei rascher

[1] E. S. Sheperd und G. A. Bankin. Die binären Systeme von Tonerde mit Kieselsäure, Kalk und Magnesia. Am. Journ., *28*, 166 (1909).

[2] M. Schmidt, N. Jahrb. für Min., Geol. und Pal. Beil. Bd. 27, p. 637 (1909).

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

Abkühlung krystallisiert die Schmelze in isotropen Skeletten (offenbar $MgO.Al_2O_3$) neben viel Glas.

Die Lichtbrechung dieser als $MgAl_2Si_2O_8$ gedeuteten Kryställchen konnte mittels Immersion zu $n_{Li} = 1 \cdot 592$ (also etwas höher als $CaAl_2Si_2O_8$) bestimmt werden. Natürlich kann man das Silikat nicht als Mg-Anorthit bezeichnen, da es ja nur chemisch einem solchen entspricht, nicht aber optisch.

Die Identität dieses Silikates mit dem in dem vorangehenden Versuch erhaltenen läßt den Schluß zu, daß dort wirklich 2 Moleküle $MgAl_2SiO_6$ im Schmelzfluß zusammentreten und Spinell und $MgAl_2Si_2O_8$ bilden.

IV. Feste Lösungen von $CaSiO_3$ und SiO_2.

Durch eine Reihe von synthetischen Versuchen im Schmelzfluß, z. B. von R. Wallace,[1] N. V. Kultascheff,[2] H. van Klooster[3] u. a. ist mit genügender Sicherheit nachgewiesen, daß Silikate imstande sind, kleinere Mengen von H_2O, SiO_2[4] oder von Al_2O_3 (wie Shepherd und Rankin[5] nachwiesen) aufzunehmen und eine homogene, krystallisierte Masse zu bilden, was auch für die Konstitutionsfrage von großer Wichtigkeit ist.

Es war daher interessant zu erforschen, welche Mengen von SiO_2 das Metacalciumsilicat aufzunehmen imstande sei, ohne daß sich beide Komponenten gesondert ausscheiden. Zu diesem Zwecke wurde eine Mischung $CaSiO_3.SiO_2$ hergestellt und zur Krystallisation gebracht. Zur Untersuchung wurde dann die krystallisierte Masse mit Normalnatronlauge behandelt, wodurch das Glas, welches aus der überschüssigen SiO_2 gebildet war, in Lösung ging. Dabei zeigte sich, daß $CaSiO_3$ imstande ist, bis zu 13% SiO_2 in fester Lösung aufzunehmen.

B. Gossner[6] hat darauf hingewiesen, daß der Begriff »feste Lösung« noch so wenig definiert ist, daß er nicht in allen

---

[1] R. Wallace,[1] Zeitschr. für anorg. Chem., *63*, 38 (1909).

[2] N. V. Kultascheff, Zeitschr. für anorg. Chem., *35*, 187 (1903).

[3] H. van Klooster, Zeitschr. für anorg. Chem., *69*, 135 (1910).

[4] E. T. Allen und J. K. Clement, Zeitschr. für anorg. Chem., *68*, 317 (1910).

[5] Foote und Bradley, Am. Journ. of science, *31*, 25 (1911).

[6] B. Gossner, Fortschritte der Chem., Phys. und phys. Chem. (1911), 53.

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

schwierig zu deutenden Fällen der chemischen Zusammensetzung angewendet werden sollte. Bei vielen Mineralien wird er aber die chemische Analyse sicher mit aufklären helfen.

C. Doelter[1] betonte schon früher, daß das Glas nicht, wie es oft geschieht, als feste Lösung bezeichnet werden dürfe und von den »krystallinen« festen Lösungen abzutrennen sei.

1. $CaSiO_3 + SiO_2$.

1. Bei rascher Abkühlung (30 Minuten) im Kohleofen bildet sich die α-Form des Kalksilikates und Glas als Zwischenmasse.

2. Bei zwölfstündiger Abkühlung sind die Krystalle viel kleiner und gedrungener als in 1 und nicht mehr leistenförmig entwickelt. Es ist nur sehr wenig Glas vorhanden, so daß die Annahme nahe liegt, daß ein Teil der SiO_2 vom Silikat in Form einer festen Lösung aufgenommen wurde, was eine Verringerung des Krystallwachstums zur Folge hat.

In Schliff 1 ist das Glas stärker lichtbrechend als Tridymit, im Mittel etwa 1·48.

Der Brechungsexponent für γ des α-Kalksilikates ist 1·644.

In Schliff 2 ist die Lichtbrechung des Kalksilikates offenbar infolge der SiO_2-Aufnahme etwas geringer geworden, denn sie beträgt für n_γ höchstens 1·640.

Das Silikat ist positiv doppelbrechend wie bei 1, der Achsenwinkel 0°.

Schmelze II wurde feinst gepulvert und das gesiebte Pulver mit Normalnatronlauge durch 2 Stunden auf dem Wasserbad behandelt.

Von reinem $CaSiO_3$ lösen sich nach dieser Zeit ungefähr 0·2%.

Enthält das Kalksilikat dagegen 1 Mol SiO_2 mehr, so gehen zirka 21% SiO_2 in Lösung, während 13% aufgenommen werden. Der mit NaOH behandelte Rückstand enthält nach dem Auswaschen keine isotropen Bestandteile mehr.

Der Schmelzpunkt des vom Glas gereinigten Produktes ist fast derselbe wie beim reinen $CaSiO_3$, zirka 1350°.

---

[1] C. Doelter, Das Radium und die Farben, p. 105, Dresden 1910.

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

V. Feste Lösungen von $MgSiO_3$ und SiO_2.

1. Enstatit $MgSiO_3$.

Der Pyroxen kann in 4 bis 6 *mm* großen Krystallen erhalten werden, wenn man zu Beginn des Versuches dafür sorgt, daß in dem zu schmelzenden Gemisch Hohlräume vorhanden sind, in welche die Krystalle bei der Abkühlung hineinwachsen können. Die Krystalle sind groß genug, um sie aus der Schmelze zu isolieren und gesondert zu untersuchen. Die Krystallform und das optische Verhalten des künstlichen rhombischen Pyroxen ist von J. Morozewicz[1] genügend beschrieben und es ist nicht unsere Absicht, eine Wiederholung hiervon zu geben.

Die als Enstatit identifizierten Krystalle wurden mehlfein zerrieben und $^1/_2\,g$ des gesiebten Pulvers im Silbertiegel durch 4 Stunden am Wasserbad mit $2^1/_2$ normaler Natronlauge behandelt; es wurde sorgfältig darauf geachtet, daß die Konzentration die ganze Versuchsdauer hindurch die gleiche blieb.

Nach 4 Stunden waren 4% in Lösung gegangen. Da es sich darum handelte, eine Konzentration der Lauge zu finden, bei welcher der Enstatit nicht angegriffen wird und damit eine Vergleichszahl für die später zu besprechenden Versuche zu gewinnen, so wurde die Lösung bis auf das Normalfache verdünnt und das Pulver von neuem, aber nur 2 Stunden behandelt. Die Zahlen waren:

	Eingewogen	Konzentr. d. NaOH	Stunden	In Lösung gegangene Prozente SiO_2
I.	0·4137 *g*	$2^1/_2$ normal	4,	4%,
II.	0·6770 *g*	1 normal	2,	0·09%,
III.	0·3199 *g*	1 normal	2.	0·06%.

[1] J. Morozewicz, Tscherm. min. petr. Mitt., XVIII, p. 61, 1899.

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

Künstliches Enstatitsilikat $MgSiO_3$ wird demnach bei zweistündiger Einwirkungsdauer, wenn der Körnchendurchmesser im Durchschnitt nicht unter 0·1 *mm* herabgeht, von Normalnatronlauge nicht wesentlich angegriffen, so daß unter den gegebenen Bedingungen eine Isolierung erfolgreich erscheint.

2. $MgSiO_3 + SiO_2$,

im Kohleofen von 1800° rasch abgekühlt, liefert homogene Sphärolithe, bestehend aus parallel angeordneten, feinsten Nadeln von gerader Auslöschung mit γ' in der Längsrichtung. Es hatte sich kein Glas gebildet, obwohl die Abkühlung nur wenige Minuten dauerte.

Das Schmelzprodukt wurde wie bei dem vorangehenden Versuch mit normal Natronlauge behandelt; bei zweistündiger Einwirkungsdauer lösten sich 22·57%. Der Rückstand bestand aus Enstatit, wie unter dem Mikroskop leicht festgestellt werden konnte. Da das eine Molekül SiO_2 30·74% des Gesamtmoleküles ausmacht und im Filtrat von der SiO_2 nur Spuren von Magnesia nachzuweisen waren, so mußte der Enstatit zirka 8% SiO_2 fester gebunden halten als die restliche Menge, denn auch bei längerer (vierstündiger) Einwirkungsdauer gingen nur mehr Spuren SiO_2 in Lösung.

Die Versuche hierüber müssen fortgesetzt werden, um zu Gesetzmäßigkeiten zu gelangen. Vorläufig steht nur fest, daß feste Lösungen aus dem Schmelzfluß gebildet werden können.

VI. Untersuchungen an Chlorit.

Umschmelzung von Chloriten.

Es sollen hier nur einige Versuche mitgeteilt werden, welche jedoch nicht abgeschlossen sind und daher mehr als Vorversuche gelten.

Die wichtige Frage, welche namentlich für die Entstehung der krystallinen Schiefer von Belang ist, ist jene nach der oberen Temperaturgrenze, bei welcher Chlorite noch existenzfähig sind.

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

K. Dalmer[1] hat gefunden, daß die Orthochlorite bei 550 bis 570°, die Leptochlorite bei 440 bis 450° das Wasser verlieren.

K. Dalmer hat sich außer über die Chlorite auch über die Konstitution der Biotite dahin geäußert, daß dieselben ein Olivinmolekül, welches wasserhaltig sein soll, enthalten und der Wasserstoff des Muskovits teilweise durch zweiwertige Metalle wie Mg oder Fe vertreten werde, so daß sich an der Zusammensetzung des Muskovitradikals eine Verbindung $MgAl_2Si_2O_8$ oder $FeAl_2Si_2O_8$ beteiligen sollte. Die erstere Verbindung ist, wie unsere Versuche gezeigt haben, im freien Zustande darstellbar.

G. Tschermak's[2] Ansicht von dem Vorhandensein des Olivinmoleküls im Phlogopit hat durch experimentelle Versuche, welche C. Doelter[3] ausgeführt hat, eine Bestätigung erfahren. Nur bildet sich scheinbar Augit stets in größerer Menge als Olivin, welcher selbst in dunklen Mg-Glimmern sehr spärlich erscheint.

Unsere Umschmelzungsversuche zeigten, daß sich überhaupt kein Olivin sondern nur rhombischer Pyroxen bildete.

Klinochlor wurde schon seinerzeit von C. Doelter[4] umgeschmolzen und ergab neben Spinell Olivin und Augit. Hauptbestandteil war hier der Olivin, während fast die ganze Menge Tonerde zur Spinellbildung verbraucht wurde.

M. M. Friedel und Grandjean[5] haben versucht, durch Einwirkung von Alkalilösungen auf Pyroxene bei 550° Chlorit synthetisch herzustellen. Es fand eine beträchtliche Tonerde- und Wasseraufnahme (bis zu 11%) statt und es resultierten Sphaerokrystalle von den optischen Eigenschaften des Chlorites.

---

[1] K. Dalmer, Über die chemische Konstitution der Biotite. Zentralbl. für Min., 1907, p. 51 bis 58.

[2] G. Tschermak, Zeitschr. für Kryst., II und III, 1878 und 1879.

[3] C. Doelter, Synthetische Studien. N. Jahrb. für Min., Geol. und Pal., 1897, I. Bd., p. 3.

[4] C. Doelter, l. c.

[5] M. M. Friedel und Grandjean, Synthèse de chlorites u. s. f. Bull. de la soc. franç. *32*, 150 (1909).

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

Chloritoid von Zermatt

schmilzt bei 1400° zu einer sehr zähen, nicht flüssigen Masse.

a) Einstündige Erhitzung:

Nur Glas.

b) Zwölfstündige Erhitzung:

Dunkelgefärbtes Glas mit rhombischem Pyroxen.

Fe-armer Chlorit vom Zillertal.

Durch 3000 Maschen gesiebtes Pulver schmilzt leicht und krystallisiert aus dem Schmelzfluß als Fe-armer Enstatit (starke, positive Doppelbrechung). Die Krystalle sind nur wenig pleochroitisch. Ein Dünnschliffpräparat von Chlorit wurde bis auf 1100 und 1250° erhitzt und die Änderung der Interferenzfarben im C. Doelter'schen Heizmikroskop beobachtet. Bei 1100° wurde Blasenbildung beobachtet, während der Schliff homogen blieb und keine optische Veränderung zeigte. Die Blasen deuten auf entweichendes Konstitutionswasser.

Zur Entscheidung der Frage, ob es sich hier um eine feste Lösung ähnlich wie bei Tremolit[1] oder um Konstitutionswasser handelt, wären Wasserbestimmungen bei steigender Temperatur auszuführen.

Mit dem umgeschmolzenen Chlorit-Enstatitglas wurde ein Versuch derart ausgeführt, daß das feinste Pulver mit normaler Natronlauge am Wasserbad digeriert wurde.

Von 0·9020 *g* gingen nach zweistündiger Behandlung 0·1694 *g* in Lösung, welche sich nahezu als reine Tonerde erwiesen. Fe und Mg waren nur in Spuren vorhanden.

Die ausgeschiedene Tonerde ergibt 18·78%, d. i. nahezu die ganze vorhandene Tonerde, welche sonach in dem ausgeschiedenen Glas gelöst gewesen sein mußte.

[1] E. T. Allen und Z. K. Clement, Zeitschr. für anorg. Chem., Bd. 68, p. 317 bis 337.

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

Das Resultat des Versuches spricht für die F. W. Clarke-sche[1] Konstitutionsformel, nach welcher die Tonerde im Chloritmolekül eine eigene Stellung einnimmt. Die Chlorite vom Zillertal enthalten maximal bis 20% Tonerde. Es ist also nahezu alle Tonerde beim Schmelzversuch abgespalten worden.

VII. Darstellung von Zirkonen mit verschiedenem SiO_2-Gehalt.

Bei diesen Synthesen handelte es sich darum festzustellen, ob alle Zirkone nur der Formel $ZrO_2 . SiO_2$ entsprechen oder ob auch Zirkone existenzfähig sind, in welchen ZrO_2 zur SiO_2 in einem anderen Verhältnis stehen kann.

Aus den Analysen mancher Zirkone hat man geschlossen, daß, namentlich bei Malakon, welchen manche Forscher als selbständiges Mineral und nicht als zersetzten Zirkon, vielleicht nicht mit Unrecht, betrachten, das Verhältnis $ZrO_2 : SiO_1$ ein anderes ist als 1 : 1; so hat Blomstrand eine besondere Formel aufgestellt.

F. Zambonini sieht den Malakon als ein Hydrat von der Formel

$$ZrO_2 . SiO_2 . nH_2O$$

an. Wünschenswert wäre es natürlich, auch jene Zirkone darzustellen, welche Yttrium und andere seltene Erden enthalten (Cyrtolith).

Da Zirkon ähnlich wie Quarz aus seiner Schmelze glasig erstarrt, so muß ein Krystallisator verwendet werden, als welcher sich nach den Untersuchungen von Hautefeuille das molybdänsaure Lithium bewährt hat.

Es wurde zuerst versucht, reinen Zirkon herzustellen.

1. $ZrO_2 . SiO_2$.

42 *g* Zirkonnitrat $Zr(NO_3)_4 . 5H_2O$ wurde mit 60 *g* Kieselsäureanhydrid, entsprechend einem Äquivalent ZrO_2 auf ein Äquivalent SiO_2 zusammengeschmolzen; das Produkt schmolz

[1] F. W. Clarke.

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

bei zirka 2500° zu einer grauen Masse, welche bei etwa 2000° (optisches Pyrometer von Holborn und Kurlbaum) erstarrte und eine schaumige, poröse, harte Schmelze bildete.

Ein Pulverpräparat, aus dem carbidfreien Mittelteil der Schmelze hergestellt und in Jodmethylen ($n = 1 \cdot 76$) gebracht, enthielt neben größtenteils isotropen Bestandteilen kleine Pyramiden von sehr starker Lichtbrechung, $> 1 \cdot 76$, sehr starker Doppelbrechung, γ in der Längsrichtung, gerader Auslöschung. Im Konoskop sind die Krystalle zweiachsig mit sehr geringer Winkelöffnung und optisch positiv. Alle Merkmale deuten auf Zirkon $(ZrSi)O_4$; der kleine Achsenwinkel dürfte ähnlich wie bei dem Kalkmetasilikat auf einer optischen Anomalie beruhen.

$ZrO_2 . 2SiO_2$.

Um eine größere Krystallisationsfähigkeit der Zirkoniumsilikoschmelzen zu erzielen, wurde in einer Lösung von 12 *g* Li_2MoO_4 ein gleichgroßes Gemisch obiger Zusammensetzung eingetragen und durch zirka 30 Stunden bei 800 bis 1000° erhitzt.

Auf ähnliche Weise hat Hautefeuille und Perrey[1] Zirkon erhalten, wobei bei einem Überschuß von ZrO_2 sich längere, säulige, bei einem Überschuß von SiO_2 kürzere Krystalle und daneben Tridymit bildeten.

Bei unserem Versuche entstanden gut krystallisierte kleine Prismen mit Pyramiden von optisch positivem Charakter der Doppelbrechung und sehr starker Lichtbrechung, durchwegs über Methylenjodid. Die Größe der Krystalle betrug 0·02 *mm* im Durchschnitt. Daneben findet sich wenig Glas, aber kein Tridymit.

Er läßt sich mit Hilfe der Lichtbrechung, welche das beste Hilfsmittel zur Erforschung der Frage wäre, leider nicht feststellen, ob das $ZrO_2 . SiO_2$ ein Molekül SiO_2 aufzunehmen imstande sei, da es keine Immersionsflüssigkeit mit genügend hohem Brechungsexponenten gibt.

Während Zirkon nur als frisches Pulver und nur von konzentrierter H_2SO_4 (96%) angegriffen wird, löst sich unser

[1] Compt. rend. (1888), *107*, 1000.

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

Präparat zum größten Teil schon in 40prozentiger Schwefelsäure. Eine quantitative Trennung vom Glas ließ sich aber nicht durchführen. Aus der Tatsache, daß sich nur wenig Glas gebildet hatte, darf wohl geschlossen werden, daß ein großer Teil der überschüssigen SiO_2 in den Zirkon gegangen ist.

Das vom Li_2MoO_4 ausgewaschene Präparat wurde gepulvert und mit HF vom gebildeten Glase zu befreien versucht.

Von 1·0277 *g* gingen nach dreistündiger Behandlung auf dem Wasserbad 0·5017 *g*, d. i. etwa 5% in Lösung, d. i. etwa ein Viertel der überschüssigen Kieselsäure. Zu drei Vierteln scheint also die Kieselsäure an das auskrystallisierte Zirkonsilikat gebunden zu sein.

$3ZrO_2.2SiO_2$.

E. St. Kitchin und W. G. Winterson[1] analysierten ein argonhaltiges Mineral von Hitterö, dem sie die Zusammensetzung $3ZrO_2.2SiO_2$ (Malakon) gaben.

Dagegen hat jedoch A. C. Cunning[2] Einwendungen erhoben.

Es wurde folgender Versuch ausgeführt.

18 *g* ZrO_2 wurden mit 6 *g* SiO_2, entsprechend obigem Molekularverhältnis in 12 *g* Li_2MoO_4 eingetragen und die Schmelze 12 Stunden hindurch langsam von 1000° an auf 700° abgekühlt.

Nach dem Auswaschen wurde ein Pulverpräparat angefertigt und dasselbe mikroskopisch untersucht. Es bestand aus sehr stark doppel- und lichtbrechenden Körnern und war durchwegs krystallisiert. Wo die Krystalle säulig entwickelt sind, ist positiver Charakter der Doppelbrechung (γ in der Längsrichtung) festzustellen. Die Größe der Krystalle ist zirka 0·01 *mm* wie in Tiefengesteinen, aber die kugelige und eirunde Form erinnert an die Zirkone der krystallinen Schiefer.

Bei Behandlung des Gemisches — es war nur sehr wenig Glas vorhanden — mit HF am Wasserbad gehen von 0·9713 *g* nach dreistündiger Behandlung nur 0·0291 *g* in Lösung, was

---

[1] Proc. chem. soc., *22*, 251 (1906).

[2] Proc. chem. soc., *24*, 28 (1908); Chem. Zentralbl., *1*, 1736 (1908).

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

zirka 3% entspricht, während die Kieselsäuremenge im ursprünglichen Präparat fast 25% entspricht. Die Zirkonerdeaufnahme ist in diesem Silikat eine ganz beträchtliche.

Man kann daher annehmen, daß die Verbindung $ZrO_2 . SiO_2$ sowohl SiO_2 als auch ZrO_2 noch weiter aufzunehmen imstande ist. Nimmt man an, daß der Zirkon eine isomorphe Mischung von $SiO_2 . ZrO_2$ ist, so würde das darauf hinweisen, daß auch Mischungen dieser Komponenten in anderen Verhältnissen als 1 : 1 möglich sind.